Chemie

Neue organische Siliciumverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms - Universität
zu Münster

vorgelegt von

Alfons Buschmeier
aus Eggeringhausen, Kr. Paderborn

Münster i. W. 1937

Druckerei und Verlag wissenschaftlicher Werke
Konrad Triltsch / Würzburg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1936.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier,

Referent: Herr Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

Schon seit altersher findet die Kieselsäure in der Volksmedizin bei den verschiedensten Krankheiten Verwendung. Die ersten Bemerkungen hierüber finden sich bei dem bekanntesten Arzt des Altertums, dem Griechen Dioskurides, der schon im ersten Jahrhundert n. Chr. auf die diuretische Wirkung der Equisetaceen — sie beruht auf ihrem Kieselsäuregehalt — hinweist. Später verwendet der berühmte Arzt Paracelsus ein Natriumsilikat, das er besonders bei Gallensteinen und Gicht empfiehlt, und gegen Anfang des 18. Jahrhunderts erwähnen verschiedene französische Ärzte die Anwendung von Siliciumverbindungen ebenfalls bei Gicht und Rheumatismus. So ist bis heute die Kieselsäure mehr oder weniger gebraucht worden, vor allem bei Gicht, Rheumatismus und Erkrankungen der Atmungsorgane, insbesondere bei Lungentuberkulose. In Anwendung kamen hierbei meist Teeabkochungen kieselsäurereicher Pflanzen, z. B. von Equisetaceen. Da aber eine genaue Dosierung der Kieselsäuregaben hierbei fast unmöglich war — denn der Kieselsäuregehalt der in Frage kommenden Pflanzen hängt in außerordentlichem Maße von klimatischen Verhältnissen, vom Boden und manchen anderen Faktoren ab — ging man in neuerer Zeit mehr dazu über, kieselsäurehaltige Präparate zu verwenden, und zwar besonders seit auch die wissenschaftliche Medizin sich mit der Siliciumtherapie näher zu beschäftigen begann.

Die ersten eingehenden Untersuchungen stammen von Schulz[1]) und Kobert[2]). Während man noch gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts annahm, die im Körper gefundene Kieselsäure komme rein zufällig durch Nahrung oder Atmung in den Körper, und es komme ihr keinerlei Bedeutung zu, stellten diese beiden Forscher fest, daß die Kieselsäure ein normaler Bestandteil des menschlichen Körpers ist und vor allem in den Bindegeweben desselben in besonders hohem Grade vorkommt. Nach Schulz[3]) enthält:

1 kg	Muskel	24 mg	Kieselsäure
1 „	Haut	45 „	„
1 „	Sehne	64 „	„
1 „	Faszie	104 „	„

[1]) Münch. med. Wschr. *11*, 440 (1902).
[2]) Über kieselsäurehaltige Heilmittel, insbesondere bei Tuberkulose. 2. Aufl. Rostock (1918).
[3]) Münch. med. Wschr. *11*, 440 (1902).

Man spricht seit den Untersuchungen von Kobert[4]) und besonders seines Schülers Gonnermann[5]) von einem regelrechten Kieselsäurestoffwechsel, da sie die Ausscheidung der Kieselsäure durch Dickdarmschleimhaut und Niere nachgewiesen haben.

Über die Art, in der das Silicium im Organismus gebunden ist, haben wir so gut wie gar keine Kenntnis. Zwar finden wir das Silicium in den Ausscheidungsprodukten des Körpers nur als Kieselsäure, doch ist es wohl verständlicher, im Organismus eine organische Bindung anzunehmen. So behauptet Drechsel[6]), den Orthokieselsäureester eines Cholesterinhomologen gefunden zu haben. Doch darf seit Untersuchungen Cerny's[7]) diese Ansicht wohl als widerlegt gelten. Dieser stellte nämlich fest, daß es sich um Ester hochmolekularer Alkohole handelte, denen mechanisch Kieselsäure beigemengt war.

Der Kieselsäure fällt in erster Linie die Aufgabe zu, elastische Fasern zu bilden. Und nur ihrem Gehalt an Siliciumdioxyd verdanken Lunge, Arterien und Muskeln ihre außerordentliche Elastizität und Festigkeit. Mit zunehmendem Alter nimmt der Kieselsäuregehalt des Organismus ab. Die ersten quantitativen Daten hierüber stammen ebenfalls schon von Schulz[8]). Pro Kilogramm Substanz gibt er folgende Werte an:

	alt	jung
Muskel	19 mg	26 mg
Haut	38 „	51 „
Sehne	41 „	86 „

Auf Grund dieser Tatsachen kommt Kühn[9]) dazu, Alterserscheinungen, wie wir sie in Form der Arteriosklerose finden, auf Kieselsäuremangel zurückzuführen. An die Stelle der Kieselsäure tritt in den Arterien Fett, wodurch die Möglichkeit der Kalkablagerung begünstigt wird. Damit Hand in Hand geht dann Abnahme der Elastizität und Festigkeit. Luithlen[10]) führt typische Alterserscheinungen der Haut, wie Pruritis senilis, Psoriasis, auf den Kieselsäuremangel der Haut zurück. Sie büßt ihre Elastizität, die auf ihrem Gehalt an Sili-

[4]) Dtsch. med. Wschr. *47*, 884 (1894).
[5]) Biochem. Z. *88*, 401 (1918).
[6]) Zbl. Physiol. *11*, 361 (1897).
[7]) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. *62*, 296 (1909).
[8]) Dtsch. med. Wschr. *38*, 673 (1903).
[9]) Münch. med. Wschr. *50*, 1612 (1921).
[10]) Wien. med. Wschr. 12 u. 13 (1923).

ciumdioxyd beruht, ein, sie wird unelastisch, trocken und schilfrig, und vielfach beobachtet man daneben ein sehr lästiges Jucken.

Diese Abnahme des Kieselsäuregehaltes des Organismus rührt daher, daß die Verdauungswerkzeuge mit zunehmendem Alter die Fähigkeit der Kieselsäureverarbeitung verlieren.

Neben den genannten Krankheiten beobachtet man vor allem bei Krebs und Tuberkulose eine Störung des Kieselsäurestoffwechsels. Während nach Schulz[11]) der gesunde Organismus täglich etwa 0,1 g Siliciumdioxyd durch die Nieren ausscheidet, fällt dieser Wert bei Tuberkulosekranken auf etwa 0,0007 g pro Tag. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt Kahle[12]) an, daß der Körper bei seinem Kampf gegen die Krankheit anormal viel Kieselsäure gebraucht, oder daß die Organe, die den Kieselsäurestoffwechsel regulieren, in Mitleidenschaft gezogen sind. Diese Funktion obliegt der Pankreasdrüse, deren Kieselsäuregehalt bei Tuberkulose bis zu 0,01 g für 1 kg Trockensubstanz sinken kann[13]) und bei der galoppierenden Schwindsucht manchmal sogar den Wert Null erreicht[14]), während sie normalerweise einen Siliciumdioxydgehalt von 0,14 g pro Kilogramm Trockensubstanz besitzt[15]). Übrigens wird der Kieselsäuregehalt auch noch durch mancherlei andere Umstände beeinflußt. So ist er nach größeren Operationen durchschnittlich unter der Norm, da das kieselsäurereiche Bindegewebe zur Wundheilung gebraucht wird. Ebenso finden wir bei schwangeren Frauen einen subnormalen Kieselsäuregehalt, während das embryonale Gewebe außerordentlich viel Kieselsäure enthält, die es dem Körper entzieht. Während nun der gesunde Organismus sehr viel Kieselsäure in der Lunge aufspeichert, hat die tuberkulöse Lunge diese Fähigkeit in weitem Maße verloren und setzt demzufolge den Einschrumpfungsprozessen, verursacht durch die Tuberkelbazillen, nur geringen Widerstand entgegen. Man beobachtete, daß bei der fibrösen Form der Phthisis sehr oft Neigung zu reichlicher Bildung von Bindegewebe bestand und damit Abkapselung der tuberkulösen Herde und Narbenbildung bewirkt wurde. Da nun das Bindegewebe außerordentlich viel Kieselsäure enthält, konnte man hoffen, durch zusätzliche Gaben von reiner Kieselsäure oder von organischen Siliciumverbindungen diese Bindegewebsbildung und damit die Ausheilung der Krankheit zu fördern.

---

[11]) Beitr. z. Klinik d. Tuberkulose *53*, 111 (1927).
[12]) Münch. med. Wschr. *14*, 756 (1914).
[13]) Münch. med. Wschr. *14*, 756 (1914).
[14]) Münch. med. Wschr. *14*, 756 (1914).
[15]) Beitr. z. Klinik d. Tuberkulose *47*, 296 (1921).

Vor allem waren es Kobert, Gonnermann und Kühn, die sich wärmstens für die Siliciumtherapie einsetzten. Sie führen dem Körper zusätzliche Mengen von Kieselsäure in Form von Mineralwasser, Teeaufgüssen von herb. equiset. und herb. galeopsid. und in Form besonders kieselsäurereichen Gemüses zu. Und sie konnten sich in vielen Fällen — allerdings erst nach monate- oder jahrelanger Anwendung solcher kieselsäurereichen Pflanzen — von der außerordentlich günstigen Wirkung der Siliciumtherapie überzeugen. Allerdings handelte es sich ausnahmslos um leichtere Fälle von Tuberkulose. Doch waren einwandfreie pharmakologische Untersuchungen wegen der Unmöglichkeit einer genauen Dosierung der Kieselsäuregaben nicht durchführbar.

Hier schuf nun die chemische Forschung Abhilfe, indem sie in den letzten 30 Jahren eine große Menge chemisch und physikalisch einheitlicher Siliciumverbindungen herausbrachte. Der um die Jahrhundertwende gebräuchliche Liquor natrii silicii erwies sich als ungeeignet, ja als schädlich. Denn es traten infolge seines Gehaltes an freier Lauge bei Tierversuchen Vergiftungserscheinungen auf. Es ist das Verdienst Kobert's, zuerst darauf hingewiesen zu haben, daß diese Schädigungen nicht auf die Kieselsäure zurückzuführen sind, sondern durch die freie Natronlauge hervorgerufen wurden. Weitere experimentelle Versuche in dieser Richtung stammen von Schuhbauer[16]), der die von Kobert vertretene Ansicht voll bestätigen konnte. Er verfütterte Natr. silic. purriss. „Merck" an weiße Mäuse. Schon nach einer Verfütterung von etwa $^1/_{10}$% des Körpergewichts pro die gingen sie nach einigen Wochen ein. Bei genauer Neutralisation der Lauge durch eine gut verträgliche, organische Säure wurde jedoch dieses Präparat gut vertragen und sogar noch in weit größeren Dosen, sodaß von einer spezifischen Giftwirkung der Kieselsäure keine Rede sein kann. Es gelang Schuhbauer bei diesen Versuchen, den mittleren Kieselsäuregehalt des Körpers zu erhöhen. Jedoch wurde die bei weitem größte Menge der verabreichten Kieselsäure wieder ausgeschieden. Es sind zahlreiche Versuche mit reiner kolloider Kieselsäure gemacht worden, deren Resorbierbarkeit und Wirkung naturgemäß in hohem Maße von dem Dispersitätsgrade abhängt. Von Bedeutung ist hier die monomolekulare Kieselsäure nach R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger[17]). Besonders wichtig unter den Kieselsäuresolen sind auch diejenigen, die durch Zusätze von Schutzkolloiden stabilisiert sind und dann in den Verdauungsorganen nur schwer

[16]) Biochem. Z. *108*, 305—309 (1920).
[17]) Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 2027 (1929).

ausgeflockt werden. Von den verwendeten Schutzkolloiden seien genannt:

Nucleoalbumine, Albuminate, (Wülfing[18])),
Amylodextrin, (Laves[19])),
ein Koagulat aus Eiweiß, Tannin und evtl. Formaldehyd, (Burckhardt[20])),
ein Koagulat aus Eiweiß, dessen Abbau- bzw. Substitutionsprodukten und Metaphosphat. (Laves[21])).

Neben diesen Präparaten, bei denen die Wirkung in der Hauptsache von dem Dispersitätsgrade abhängt, gibt es noch einige wenige Präparate, bei denen das Silicium organisch gebunden ist. Bei diesen Verbindungen soll das Silicium nicht als Kieselsäure in den Blutkreislauf eintreten, sondern ungespalten als organische Molekülverbindung. Am bekanntesten ist das „Silistren" (Glykolester der Orthokieselsäure) von Knorr und Weyland[22]), die auch die Ester der Orthokieselsäure mit Glycerin, Mannit und Glucose darstellten. Weniger bekannt ist eine Verbindung von Weyland[23]), die er aus Harnstoff und Siliciumtetrachlorid erhielt. Von Bedeutung ist ferner das Guasil[24]), ein Gemisch von Dichlordiguajakolsilicium und Tetraguajakolsilicium; denn das Guajakol selbst findet ja schon ausgedehnte Verwendung als Expectorans bei Erkrankungen der Atmungsorgane.

Diese Präparate werden aber nicht unzersetzt resorbiert. Vielmehr findet unter dem Einfluß der alkalischen Blutflüssigkeit bald Hydrolyse statt, sodaß auch hier das letzthin wirksame Prinzip kolloidale Kieselsäure ist.

Zahlreiche pharmakologische Untersuchungen und klinische Veröffentlichungen berichten über z. T. außerordentlich günstige Erfolge. Doch wird in allen Fällen darauf hingewiesen, daß es sich bei der Anwendung siliciumhaltiger Medikamente um verhältnismäßig gutartige Fälle von Lungentuberkulose oder um Tuberkulose im Anfangsstadium handeln muß, falls die Siliciumbehandlung von Erfolg sein soll. Bei fortgeschrittener Krankheit ist sie zwecklos, insbesondere bei Fällen mit ausgeprochener progredienter Tendenz.

Ein Heilmittel gegen Tuberkulose stellen die Siliciumverbindungen somit bisher nicht dar. Die Siliciumtherapie ist vielmehr eine

[18]) D.R.P. 439043.
[19]) D.R.P. 323596.
[20]) D.R.P. 341114.
[21]) D.R.P. 335063.
[22]) D.R.P. 275285.
[23]) D.R.P. 272338.
[24]) Oe. P. 86131.

zusätzliche, den Heilprozeß durch Mobilisierung der Abwehrkräfte fördernde Behandlung. Es fällt der Arzneimittelsynthese die Aufgabe zu, Verbindungen zu finden, die eine maximale Steigerung dieser Abwehrkräfte ermöglichen. Größere Bedeutung dürfte die Siliciumtherapie ohne Zweifel auch bei Hautkrankheiten, wie Pruritis senilis und Psoriasis, haben, die als Folge des alternden Organismus anzusehen sind. Luithlen[25]) hat versucht, bei Menschen mit diesen Alterungserscheinungen der Haut Kieselsäure zuzuführen. Er ging zur intravenösen Therapie über und erzielte durch Zufuhr von nur etwa 0,2 g Natrium Silicium in 10—20 intravenösen Injektionen sehr gute Erfolge. Das Jucken hörte auf, die Ekzeme verschwanden, und die Haut wurde wieder glatt und elastisch.

[25]) Wien. med. Wschr. 12 und 13 (1923).

Synthese neuer organischer Siliciumverbindungen.

Alle bisher bekannten organischen Siliciumverbindungen werden mehr oder minder leicht durch die Körpersäfte gespalten und kommen letzten Endes als hochdisperses Kieselsäuresol in den wässrigen Phasen des Organismus zur Wirkung. Demgegenüber stellte H. P. Kaufmann erstmals die Frage, ob lipoidlösliche Siliciumverbindungen nicht von besserer Wirkung sein können. Einmal werden sie im Körper schwerer gespalten, zum anderen besteht die Möglichkeit, daß sie auf dem Wege über die Lipoidbahnen besser an den Ort der Erkrankung herangeführt werden. Vielleicht gelang es auch, in Analogie zu Brom- und Jod-Verbindungen, in den Fettgeweben prophylaktisch Siliciumdepots anzulegen. Voraussetzung dafür war natürlich, daß diese lipoidlöslichen Verbindungen nicht oder nur wenig durch den alkalischen Darmsaft gespalten werden. Allerdings war auch an eine parenterale Verabreichung zu denken.

Zur Verwirklichung dieses Zieles führten H. P. Kaufmann[26]) und H. Hoffmann[27]) das Silicium in Fette bzw. Fettsäuren ein. Da sich weder gesättigte noch ungesättigte Fettsäuren mit Silicium verbinden, wurden zunächst Oxyfettsäuren und ihre Ester verwandt. So stellte man folgende Verbindungen her:
Silicyl-ricinolsäure, deren Äthylester, Calcium- und Eisensalz, Silicylmilchsäure, Silicylverbindungen des Glykolsäure- und Weinsäureäthylesters, Salicylsäure-methyl- und isoamylesters, der ß-Oxynaphthoesäure, der Ricinelaidinsäure und deren Calciumsalz, der Dioxystearinsäure, sowie verschiedene bromierte und jodierte Produkte der Silicyl-ricinolsäure und deren Abkömmlinge.

Man erhält diese Verbindungen durch Umsetzung der Säuren oder ihrer Derivate mit Siliciumtetrachlorid in einem indifferenten, absoluten Lösungsmittel, am besten bei Gegenwart von Pyridin, oder durch Erhitzen der hydroxylhaltigen Ausgangsmaterialien mit den Kieselsäureestern niedrigmolekularer Alkohole.

---

[26]) D.R.P. 558988.
[27]) Dissertation Jena 1930.

Wie sich im Laufe der bisherigen pharmakologischen Untersuchungen gezeigt hat, ist der Gedanke der Herstellung lipoidlöslicher organischer Siliciumverbindungen außerordentlich fruchtbar gewesen. Vor allem verspricht der Silicyl-ricinolsäureäthylester („Silogran") ein wertvolles Adjuvans in der Behandlung tuberkulöser Erkrankungen zu werden.

Die bisherigen Versuche stellen naturgemäß erst den Anfang systematischer Untersuchungen in Bezug auf Schaffung lipoidlöslicher Siliciumverbindungen vor. Es erweist sich als notwendig, weitere organische Silicyl-verbindungen ähnlicher Eigenschaften herzustellen und zu prüfen.

In der Zwischenzeit wurde auch von anderer Seite der von H. P. Kaufmann verfolgte Gedanke der Synthese lipoidlöslicher Siliciumverbindungen aufgegriffen. In einer jüngst erschienenen Patentanmeldung beschreibt die I. G. Farbenindustrie ein Verfahren zur Darstellung von Silicyl-estern, das durch die Umsetzung von einfachen Estern der Orthokieselsäure mit Mono- und Diglyceriden gekennzeichnet ist. Da in der Beschreibung die gute Lipoidlöslichkeit und schwere Hydrolysierbarkeit der Verbindungen besonders betont wird, ist klar zu erkennen, daß sich dieses Verfahren auf die von H. P. Kaufmann entwickelten Gedankengänge gründet.

Es war mir die Aufgabe gestellt, in der angedeuteten Richtung die Versuche von H. Hoffmann fortzusetzen. Verschiedene Beobachtungen gaben jedoch Veranlassung, einige Angaben Hoffmann's zu überprüfen bzw. durch Molekulargewichtsbestimmungen die Strukturformeln sicherzustellen. Da als Zwischenprodukte der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Oxyfettsäureestern chlorhaltige Verbindungen bestehen, versuchte ich weiterhin die Synthese von Trichlorsilicyl-oxyfettsäureestern. Daran anschließend habe ich an Stelle von Siliciumtetrachlorid Siliciumchloroform benutzt und damit Silicyl-tri-oxyfettsäureester gewonnen. Weiterhin führte ich Umsetzungen von Siliciumchloroform mit einer größeren Anzahl von Alkoholen durch, um damit für den pharmakologischen Versuch neues Material zu erbringen. Zum Schluß der vorliegenden Arbeit wird noch auf eine interessante Beobachtung eingegangen: das Auftreten von Hexachlordisiloxan im technischen Siliciumtetrachlorid.

I. Silicyl-tetra-oxyfettsäureester.

Die von H. Hoffmann angegebenen Wege zur Herstellung derartiger Verbindungen sind:

a) Man erhitzt Oxysäureester mit Orthokieselsäureäthylester oder anderen Kieselsäurealkylestern im Einschlußrohr, wobei nach der Gleichung

$$4R(OH)COOR' + Si(OC_2H_5)_4 = Si(ORCOOR')_4 + 4C_2H_5OH$$

Silicyl-fettsäureester entstehen.

b) Einfacher und zweckmäßiger ist es jedoch, die Umsetzung der Oxyfettsäureester mit Siliciumhalogeniden, im einfachsten Falle mit Siliciumtetrachlorid, vorzunehmen. Die Reaktion verläuft dabei nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4R(OH)COOR' = Si(ORCOOR')_4 + 4HCl$$

Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei Gegenwart von organischen Basen, insbesondere Pyridin, zu arbeiten. Letzterem kommt die Rolle eines Reaktionsbeschleunigers zu; indem es die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure bindet, verläuft auch die ganze Umsetzung milder, und Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Reaktionskomponenten wird vermieden. Um überschüssiges Pyridin bzw. bei der Reaktion gebildetes Pyridinhydrochlorid zu entfernen, wurde nach Hoffmann mit verdünnter, kalter Salzsäure und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Ich habe, insbesondere bei leicht hydrolysierbaren Silicyl-verbindungen, außerdem zwei andere Wege eingeschlagen:

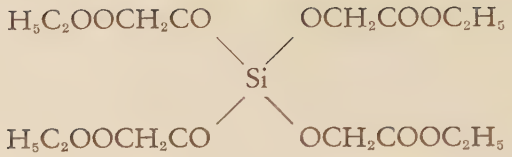
a) Die wasserfreie Aufarbeitung.

Man leitet in die vorliegende Lösung, ohne von dem während der Reaktion ausgefallenen Pyridinhydrochlorid abzufiltrieren, gasförmigen, trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung, filtriert und hat dann eine pyridinfreie Lösung.

b) Man destilliert das Pyridin im Vakuum bei etwa 130° ab oder, falls feste, pyridinhaltige Substanzen vorliegen, trocknet man sie im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Dabei gelingt die Entfernung des Pyridins durch Bindung an die Säure.

1.) Silicyl-glykolsäure-äthylester.

Diese Verbindung beschreibt Hoffmann als eine ölige Substanz. Bei der Nacharbeitung gelang es mir, sie in kristallinischem Zustande zu erhalten. Die weißen Kristalle schmelzen bei 96°. Durch die Bestimmung des Silicium-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes und die erfolgreiche Durchführung der Molekulargewichtsbestimmung ist die folgende Konstitution für den Silicyl-glykolsäureäthylester sichergestellt:

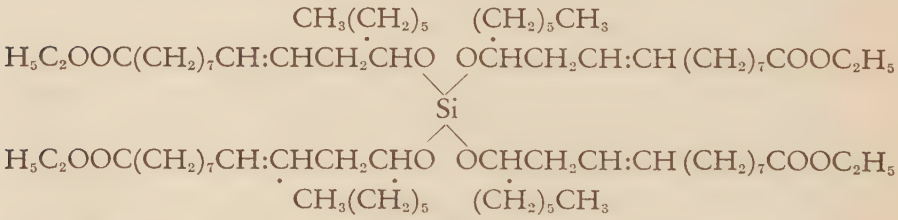


2.) Silicyl-glykolsäure-menthylester.

Glykolsäurementhylester brachte ich in mehreren Versuchen mit und ohne Pyridin mit Siliciumtetrachlorid zur Reaktion. In einem Falle gelang es, ein Produkt mit einem höheren Schmelzpunkt als der Ausgangsstoff und theoretischem Siliciumgehalt zu erhalten. Aber schon bei dem Versuch des Umkristallisierens trat wieder Aufspaltung ein, und der Glykolsäurementhylester wurde rein zurückgewonnen. Nachdem auch die übrigen Versuche erfolglos verliefen, muß angenommen werden, daß die Größe des mit der Glykolsäure veresterten Alkohols von grundlegendem Einfluß auf die Stabilität der Silicylverbindung ist. Dafür sind wohl stereochemische Verhältnisse verantwortlich zu machen.

3.) Silicyl-ricinolsäure-äthylester.

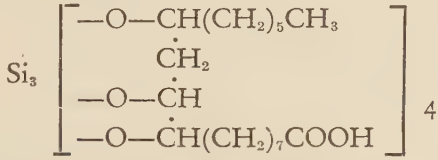
Zahlreiche Versuche, bei denen der Ricinolsäureester mit Siliciumtetrachlorid bei Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin umgesetzt wurde, gaben ein öliges Produkt, dessen Siliciumgehalt der folgenden bereits von Hoffmann angegebenen Formel entspricht:



Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Molekulargewichte erreichten jedoch nicht ganz den erwarteten Wert. Nun ist jedoch bekannt, daß bei zahlreichen Fetten und Fettsäuren bei den üblichen Molekulargewichtsbestimmungen Anomalien auftreten. Es muß daher die Frage offengelassen werden, ob ein derartiger Fall bei dem Silicylricinolsäureäthylester vorliegt oder ob, zumal bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode, Dissoziationen auftreten.

4.) Versuche mit ϑ, ι, λ-Trioxystearinsäure.

Trioxystearinsäure enthält drei Hydroxylgruppen, die bei Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid einen Stoff folgender Konstitution liefern müßten:



Die Umsetzung wurde in üblicher Weise in Benzollösung bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin vorgenommen. Es gelang jedoch bisher nicht, das Kupplungsprodukt in reinem Zustande zu isolieren. Es ließ sich vielmehr aus dem Reaktionsgemisch fast die gesamte Menge der angewendeten Säure zurückgewinnen.

5.) Silicyl-mandelsäure-methyl- und äthylester.

Beim Umsatz von Mandelsäuremethylester mit überschüssigem Siliciumtetrachlorid trat sofort lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion saugte man nichtverbrauchtes Siliciumtetrachlorid auf dem Wasserbade im Vakuum ab. Der gesuchte Silicylester hinterblieb als hellgelbes Öl. Versuche, ihn zum Kristallisieren zu bringen, scheiterten. Der Stoff erwies sich als sehr zersetzlich. Trotz Aufbewahrens im Vakuumexsiccator schieden sich bereits nach einigen Tagen in dem Öl Mandelsäuremethylesterkristalle ab. Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol gab unbefriedigende Werte. Ganz analog gestalteten sich die Verhältnisse beim Mandelsäureäthylester. Dieser wurde in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin mit Siliciumtetrachlorid in Reaktion gebracht. Auch hier gewann man das Kupplungsprodukt als farbloses Öl, das beim Destillieren Mandelsäureäthylester zurückbildete.

6.) Silicyl-tropasäure-methylester.

Bei dem Versuch, den Silicyl-tropasäure-methylester herzustellen, erhielt ich ein farbloses Harz mit einem Siliciumgehalt von 4,83%. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Werte 562 und 592. Vielleicht ist das Ergebnis des Versuches so zu erklären, daß zunächst nur drei Chloratome des Siliciumtetrachlorids umgesetzt werden, wobei sich die Verbindung $Cl—Si(OCH_2CH(C_6H_5)COOCH_3)_3$ bildet. Bei der Aufarbeitung mit wässriger Salzsäure kann letztere dann

durch Hydrolyse in $HO{-}Si(OCH_2CH(C_6H_5)COOCH_3)_3$ übergehen, eine Verbindung, der ein Siliciumgehalt von 4,86% und ein Molekulargewicht von 582 zukommt.

Bemerkenswert ist, daß die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast hier und in allen übrigen Fällen versagte, ein Hinweis auf Umlagerung oder Zersetzung durch Wärmewirkung.

7.) Silicyl-cholsäure-methylester.

Die Cholsäure enthält drei OH-Gruppen. Sie mußte also, falls es gelang, diese sämtlich mit Silicium zu verschließen, eine Verbindung folgender Struktur ergeben:

$$Si_3 \left[\begin{matrix} -O \\ -O-C_{23}H_{36}COOCH_3 \\ -O \end{matrix} \right]_4$$

Setzt man den Cholsäuremethylester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin mit Siliciumtetrachlorid um, so entsteht nach Aufarbeitung ein Reaktionsprodukt, das sich leicht in Benzol und Äthanol, schwer dagegen in Methanol löst. Beim Versuch, es durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen, schied sich eine zähe Masse ab. Sie erstarrte beim Trocknen und ließ sich pulverisieren. Das so gewonnene Produkt zeigte den theoretischen Siliciumgehalt, während Molekulargewichtsbestimmung und Kohlenstoffgehalt nicht befriedigten. Es sei erwähnt, daß auch durch Extraktion des im Versuch erhaltenen Rohproduktes mit absolutem Methylalkohol ein schwerlöslicher Rückstand gewonnen wird, dessen Siliciumgehalt ebenfalls der Theorie entspricht.

Im Anschluß an diese Versuche soll auch die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Wollfett kurz erwähnt werden. Das Wollfett enthält an Alkoholen hauptsächlich das Cholesterin und Isocholesterin, teils frei, teils mit verschiedenen Säuren verestert. Unter den Säuren befinden sich auch zwei Oxysäuren, nämlich die Lanopalminsäure, eine Monooxysäure, $C_{15}H_{31}(OH)COOH$ und die Lanocerinsäure, eine Dioxysäure, $C_{29}H_{57}(OH)_2COOH$. Es bestand die Möglichkeit, die OH-Gruppen dieser Säuren mit Silicium zu verschließen und eine Salbe zu erhalten, die Silicium in chemischer Bindung enthielt. In der Tat konnte durch Umsatz von wasserfreiem Wollfett mit Siliciumtetrachlorid Silicium in organischer Bindung eingeführt werden. Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsprodukte nicht mehr so zäh und klebrig wie Wollfett waren, sondern eine butterartige Konsistenz hatten.

Erfolgreich waren auch Versuche bei Verwendung von Carnaubawachs. Dieses enthält, wie aus der Acetylzahl von 50—60 zu schließen ist, freie Hydroxylgruppen, die von einer nicht näher bekannten Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$ herrühren. Ein aus Carnaubawachs durch Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid erhaltenes Produkt enthielt 7% SiO_2 und war von sehr harter Beschaffenheit.

Schließlich sei erwähnt, daß auch geblasene Öle, wie Leinöl, Sojaöl, Olivenöl mit Siliciumtetrachlorid zur Reaktion gebracht werden können. In benzolischer oder ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, wurden je nach dem Kieselsäuregehalt teils ölige, teils gelatinöse Reaktionsprodukte erhalten.

Beim Blasen von Ölen bilden sich aus den Säuren auch Oxydosäuren mit folgender Gruppierung: — CH—CH—. Beim Behandeln
O
derselben mit überhitztem Wasserdampf oder Laugen tritt Aufspaltung der Brücke ein, wobei sich Oxyverbindungen bilden:
—CH—CH— + H_2O = —CHOH—CHOH—. Auch derartig be-
O
handelte Öle wurden erfolgreich mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, wobei teils ölige, teils harzartige Produkte gewonnen wurden. Vielleicht sind die auf diesem Wege gewonnenen Präparate in öliger oder salbenartiger Form bei Pruritis senilis und Psoriasis zu Einreibungen brauchbar und würden damit eine wertvolle Ergänzung der intravenösen Kieselsäurebehandlung darstellen.

II. Trichlorsilicyl-oxyfettsäureester.

Nachdem zahlreiche Versuche gezeigt hatten, daß der Ersatz des Halogens bei Umsatz von Siliciumtetrachlorid mit Oxyfettsäureestern stufenweise verläuft, erschien es von Interesse, die Darstellung von Chlorsilicyl-estern zu versuchen. Diese können auch als Clorkieselsäure-ester aufgefaßt werden. Zur Prüfung dieser Frage setzte man Siliciumtetrachlorid mit Oxyfettsäureestern in molekularen Verhältnissen um. Tatsächlich gelang es, aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation Stoffe zu gewinnen, die als Trichlorsilicyl-verbindungen anzusprechen sind. Man gewann so den Trichlorsilicyl-ricinolsäureäthylester, -glykolsäure-n-butylester und -milchsäureäthylester. Diese Verbindungen haben einen scharfen Siedepunkt und lassen sich beliebig oft destillieren. Nur bei den Verbindungen mit hoher Kohlen-

stoffzahl läßt sich eine geringe Zersetzung nicht vermeiden. Zudem sind diese Stoffe außerordentlich empfindlich gegen Wasser, durch das sie augenblicklich zersetzt werden. Selbst die bei der Vakuumdestillation durchströmende Luft ist sorgfältig zu trocknen, um Hydrolyse durch die Feuchtigkeit derselben zu vermeiden. Wenn man die drei Chloratome durch den Methoxy- oder Äthoxyrest ersetzt, was leicht durch Umsatz mit absolutem Methanol oder Äthanol gelingt, so lassen sich die neu entstandenen gemischten Silicyl-oxyfettsäureester nur noch unter Zersetzung destillieren. Die Destillierbarkeit hängt also von dem Vorhandensein der drei Chloratome ab. Es ist anzunehmen, daß Verbindungen vom Typus $(R)_3Si—O—R'COOH$ (R = Alkyl oder Arylrest) bzw. deren Ester ebenfalls wohldefinierte Verbindungen sind.

III. Silicyl-tri-oxyfettsäureester.

Wie aus vorstehenden Versuchen ersichtlich, bereitet es häufig Schwierigkeiten, sämtliche Chloratome des Siliciumtetrachlorids mit Oxysäuren in Reaktion zu bringen, oder es sind die erhaltenen Reaktionsprodukte sehr zersetzlich. Daher wurde versucht, als siliciumliefernde Verbindung statt des Siliciumtetrachlorids das Siliciumchloroform, $Si\,H\,Cl_3$, zu benützen. Hier konnten auch die stereochemischen Verhältnisse u. U. günstiger sein.

Zur Darstellung des Siliciumchloroforms wurde nach Vanino[28]) trockener Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 450—500° über metallisches Silicium geleitet, das zuvor im Wasserstoffstrom bei ca. 250° vollkommen entwässert worden war. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Siliciumchloroforms dienten zwei hintereinandergeschaltete, in Kältemischung befindliche Saugflaschen als Vorlage. Um die Temperatur möglichst genau regulieren zu können, wurde ein elektrisch geheizter Röhrenofen benutzt. Es zeigte sich bald, daß die Ausbeute in hohem Maße von der Temperatur abhängt und bei 450—500° ziemlich schlecht ist. Daher wurde später eine Reaktionstemperatur von 360° gewählt, wobei die Ausbeute um 40% gesteigert werden konnte. Bei einer Temperatur von über 400° findet bereits Zersetzung des Siliciumchloroforms in $SiCl_4$ und SiH_4 statt:

$$4\ SiHCl_3 = 3\ SiCl_4 + SiH_4$$ [29]).

[28]) Vanino: Handbuch der präparativen Chemie. (Ferd. Enke, Stuttgart 1914).

[29]) J. Amer. chem. Soc. *56*, 1529—1530 (1934).

Das Reaktionsprodukt wurde zweimal mit einer guten Destillierkolonne fraktioniert und die Fraktion 33—36° aufgefangen. Das Siliciumchloroform ist eine stark nach Chlorwasserstoff riechende, leicht bewegliche, schwere Flüssigkeit.

Die Umsetzung von Oxyfettsäureestern mit Siliciumchloroform nahm man in starker Anlehnung an die Versuchsverhältnisse, wie sie bei der Darstellung von Silicyl-tetra-oxyfettsäureestern gewählt worden waren, vor.

1.) Silicyl-tri-glykolsäure-äthylester.

Wie mit Siliciumtetrachlorid, so konnte auch mit Siliciumchloroform bei Umsetzung mit Glykolsäureäthylester in ätherischer Lösung ein Produkt gewonnen werden, das aus absolutem Petroläther in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° auskristallisierte. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen einwandfrei die nachstehend aufgeführte Strukturformel an:

$$H_5C_2OOCH_2CO - HSi\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OCH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

2.) Silicyl-tri-glykolsäure-butylester.

Weniger erfreulich war das mit Glykolsäure-n-butylester erzielte Ergebnis. Das ohne Pyridin in ätherischer Lösung gewonnene Produkt war stark halogenhaltig. Da es sich nicht mehr um anhaftenden Chlorwasserstoff oder unverändertes Siliciumchloroform handeln konnte, muß die Bildung von Mono- und Dichlorsilicyl-glykolsäure-n-butylestern angenommen werden. Die Verwendung von Pyridin jedoch gestattete einen völligen Ersatz des Chlors im Siliciumchloroform durch den Oxyfettsäurerest. Der so erhaltene Silicyl-tri-glykolsäure-n-butylester stellt ein farbloses Öl dar. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sind in befriedigender Übereinstimmung und stellen die oben für den Silicyl-tri-glykolsäureäthylester angegebene Strukturformel auch für den Butylester sicher.

3.) Silicyl-tri-ricinolsäure-äthylester.

Läßt man Siliciumchloroform in ätherischer Lösung mit oder ohne Pyridin auf Ricinolsäureäthylester einwirken, so erhält man den Silicyl-tri-ricinolsäureäthylester als ein schwach gelbliches Öl, das den theoretischen Siliciumgehalt aufweist. Auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergibt befriedigende Werte. Zwar wird das

von der Theorie geforderte Molekulargewicht nicht erreicht; ich möchte aber trotzdem auf Grund der Elementaranalyse dem neuen Stoff die schon für die Silicyl-tri-glykolsäureester angegebene Struktur zuschreiben:

$$(CH_2)_5CH_3$$
$$HSi\ (—\ OCHCH_2CH:\ CH(CH_2)_7COOC_2H_5)_3$$

Der Silicyl-tri-ricinolsäureäthylester zeichnet sich ebenso wie der Tetra-ester durch besondere Beständigkeit gegen verseifende Agenzien aus. Erst in der Wärme wird er von verdünnten Alkalien gespalten.

4.) Versuche mit Salicylsäuremethylester.

Bei dem Versuch, den Silicyl-tri-salicylsäure-methylester herzustellen, wurden feste, außerordentlich zersetzliche Reaktionsprodukte erhalten, aus denen sich freie Salicylsäure neben amorpher Kieselsäure gewinnen ließ. Der analoge Versuch mit Siliciumtetrachlorid hatte dasselbe Ergebnis: freie Salicylsäure und Kieselsäure.

IV. Umsetzung von Siliciumchloroform mit Alkoholen.

Wie in der Einleitung bereits geschildert, ist Siliciumtetrachlorid mit den verschiedensten Alkoholen zur Herstellung von synthetischen Heilmitteln umgesetzt worden. Siliciumchloroform wurde dagegen bisher nur mit den einfachsten Alkoholen in Reaktion gebracht, für die Arzneimittelsynthese aber noch nicht verwandt.

Das Siliciumchloroform kann als Chlorid der Orthosilicoameisensäure betrachtet werden. Setzt man es mit Alkoholen um, so entstehen die entsprechenden Ester.

Nachstehend werden Orthosilicoameisensäureester folgender Verbindungen beschrieben: Phenol, m-Kresol, Cyclohexanol, Menthol, Thymol, Carvacrol, Benzylalkohol, Cetylalkohol, Isoborneol, α-Terpineol, Guajakol, Allylalkohol, Cholesterin und Chinin.

Die Ausgangsstoffe setzte man, möglichst frisch destilliert, in völlig trockenem Zustande in Kältemischung — meistens ohne Lösungsmittel und ohne Pyridin — mit Siliciumchloroform um. Dabei wandte ich einen geringen Überschuß (ca. 10%) des Alkohols an, um möglichst sämtliches Halogen zu ersetzen. Beim Nachlassen der in allen Fällen äußerst lebhaften Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt im Laufe von etwa einer Stunde im Ölbad auf ungefähr 130° erhitzt und auf dieser Temperatur bis zur Beendigung der Reaktion, also bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, belassen. In den meisten

Fällen entstanden hierbei ölige, dickflüssige Produkte, die, wenn möglich, bei ca. 10 mm (Wasserstrahlpumpe), zum größten Teil im Hochvakuum bei etwa 1—2 mm in trockener Wasserstoffatmosphäre destilliert wurden. So gelang die Darstellung des m-Kresol-, Cyclohexanol-, Thymol-, Carvacrol-, und des α-Terpineolesters in Form farbloser, öliger Produkte. Der konstante Siedepunkt sprach für eine einheitliche Verbindung, und die Elementaranalyse zeigte, daß es sich um die genannten Orthosilicoameisensäureester handelte. Diesen kommt allgemein die Konstitution H Si (—O—R)$_3$ zu (R = Arylrest).

In mehreren Fällen ließen sich jedoch die entstandenen Öle nur unter Zersetzung destillieren. Dies gilt für den Phenol-, Guajakol-, Benzyl- und Allylester. Diese Orthosilicoameisensäureester zerfallen dabei wahrscheinlich in die entsprechenden Orthokieselsäureester und Silan nach der Gleichung:

$$4\ SiH(OR)_3 = 3\ Si(OR)_4 + SiH_4$$

Die analoge Zersetzung findet sich beim Siliciumchloroform, das bei höheren Temperaturen in Silan und Siliciumtetrachlorid zerfällt[30]). Analysen und Siedepunkte dieser Zersetzungsprodukte stimmten hinreichend genau mit den bekannten Werten der Orthokieselsäureester überein.

In vereinzelten Fällen — so beim Umsatz von Siliciumchloroform mit Menthol, Isoborneol und Cetylalkohol — wurden feste Reaktionsprodukte erhalten.

So ließ sich der Isoborneolester durch Kristallisation gut reinigen und gab einen konstanten Schmelzpunkt von 237°. Er ließ sich übrigens nur bei Gegenwart von Pyridin darstellen. Ohne Pyridin entstanden undefinierbare Produkte.

Der Orthosilicoameisensäure-menthylester zeichnete sich durch eine außerordentlich große Löslichkeit in sämtlichen organischen Lösungsmitteln aus. Es war unmöglich, ein Lösungsmittel oder ein Gemisch zu finden, woraus der Ester sich hätte umkristallisieren lassen. Er wurde deshalb ebenfalls durch Vakuumdestillation gereinigt.

Unerwartete Eigenschaften hatte der Orthosilicoameisensäureester des Cetylalkohols. Während die Silicylverbindungen der höheren Fettsäureester gegen verseifende Agenzien außerordentlich beständig sind, wurde der Orthosilicoameisensäurecetylester sehr leicht wieder zersetzt. Schon der Zutritt der Luft beim Filtrieren genügte, um den zunächst entstandenen Ester wieder zu spalten. Wir haben hier also

[30]) J. Amer. chem. Soc. *56*, 1529—1530 (1934).

die gleichen Verhältnisse wie beispielsweise beim Silicyl-glykolsäure-menthylester. Auch beim Orthosilicoameisensäure-cetylester nimmt nach mehrmaligem Umkristallisieren der Siliciumgehalt ab, bis schließlich das siliciumfreie Ausgangsmaterial übrig bleibt.

Weiterhin wurde die Darstellung des Orthosilicoameisensäure-chininesters versucht. Theoretische Mengen von Chinin und Siliciumchloroform ergaben nach längerem Kochen in Benzollösung einen gelblichen, kristallinen Niederschlag. Auf Grund seines Siliciumgehaltes könnte er das Trihydrochlorid des Orthosilicoameisensäure-chininesters sein:

— Chinin. HCl
HSi — Chinin. HCl
— Chinin. HCl

Bei einem weiteren Versuch bei Gegenwart von Pyridin schieden sich Kristalle ab, die man auf Grund ihres Siliciumgehaltes ebenfalls für die obige Verbindung halten mußte. Wir hätten also den ziemlich unwahrscheinlichen Fall, daß der Chlorwasserstoff nicht von dem Pyridin, sondern von dem Chinin gebunden würde. Es wurde allerdings nicht näher untersucht, ob sich nun wirklich der Chininester oder nur ein Anlagerungsprodukt von Siliciumchloroform an drei Mol Chinin gebildet hatte. Ein weiterer Versuch, Siliciumchloroform mit Chinindihydrochlorid zu kuppeln, erbrachte keine Klarheit.

Schließlich setzte ich Cholesterin in Benzollösung bei Gegenwart von Pyridin mit Siliciumchloroform um. Nach wasserfreier Aufarbeitung wurde ein festes, gelbliches Produkt gewonnen, das den theoretischen Siliciumgehalt hatte. Durch Extraktion mit absolutem Methanol ließ sich jedoch fast alles Cholesterin wiedergewinnen, wobei ein Produkt mit starkem Siliciumgehalt hinterblieb. Allerdings muß es dahingestellt bleiben, ob in dem zunächst erhaltenen Produkt der gesuchte Ester vorlag.

V. Isolierung von Hexachlordisiloxan aus den Rückständen der Silicium-tetrachloriddestillation.

Das bei allen Versuchen verwandte Siliciumtetrachlorid wurde durch Fraktionierung technischen Siliciumtetrachlorids gewonnen. Es war nun interessant, festzustellen, ob sich nicht aus den allmählich in größerer Menge angefallenen, oberhalb 67° siedenden Anteilen höhere Siliciumchloride wie Si_2Cl_6, Si_3Cl_8 etc. gewinnen ließen. Die übrigen

in der Literatur zur Darstellung dieser Siliciumchloride angegebenen Verfahren sind äußerst umständlich.

550 g oben genannter Destillationsrückstände — es ist eine dunkle, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit 70,8% Cl_2 — wurden wiederholt fraktioniert. Dabei erhielt man verschiedene Fraktionen. Vor allem interessierte die in größerer Menge angefallene Fraktion von 134—136°. Sie konnte das gesuchte Hexachlorid nicht darstellen, da weder Siedepunkt noch Analyse damit übereinstimmten. Außerdem löste sich dieses Destillat ohne Wasserstoffentwicklung in Kalilauge, während Verbindungen, bei denen eine direkte Bindung zweier Siliciumatome vorliegt, nach der Gleichung

$$Si_2Cl_6 + 6\ KOH = 6\ KCl + 2\ SiO_2 + 2\ H_2O + H_2$$

Wasserstoff entwickeln.

Es lag die Vermutung nahe, daß es sich bei dem aus den Rückständen isolierten Siliciumchlorid um das Hexachlordisiloxan handelte, das bereits Friedel und Ladenburg[31]) und Sanger und Riegel[32]) nach anderen Methoden erhielten. Seiner Formel entspricht ein Gehalt von 74,7% Cl_2 und 19,71% Si. Bei der Analyse wurde der Chlorgehalt nicht ganz erreicht, während der Siliciumgehalt mit der Theorie gut übereinstimmte. Um ganz sicher zu gehen, schien die Untersuchung des aus dem Siliciumoxychlorid und absolutem Methanol leicht erhältlichen Methylesters ratsam. Das erhaltene Produkt siedete bei 71° / 4 mm und stellte eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit dar. Schon die Bestimmung des Siliciumgehaltes ergab, daß es sich hier tatsächlich um den Ester des Hexachlordisiloxans handelte, der bereits von Friedel und Krafts[33]), Helferich und Hauser[34]), Kautsky und Herzberg[35]) hergestellt wurde. Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung lieferten den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Annahme.

---

[31]) Liebig's Ann. Chem., *147*, 355 (1868).
[32]) Z. Angew. Chem. *80*, 252.
[33]) A. ch. (4) 9. 36.
[34]) Ber. dtsch. chem. Ges. *57*, 795 (1924).
[35]) Ber. dtsch. chem. Ges. *57*, 1668 (1924).

Beschreibung der Versuche.

Silicyl-glykolsäure-äthylester.

Zur Darstellung des Glykolsäureäthylesters[36]) kocht man 10 g Glykolsäure mit 30 g absolutem Äthylalkohol, der 0,3 g Chlorwasserstoff enthält, 4 Stunden am Rückfluß. Der Glykolsäureäthylester wird durch Destillation gereinigt. Er siedet bei 160°.

Man löst 7 g Glykolsäureäthylester in wenig Äther und setzt unter Eiskühlung mit 3 g Siliciumtetrachlorid um. Nach einiger Zeit erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit Äther und kristallisiert aus absolutem Petroläther um. So erhält man den Silicylglykolsäure-äthylester in weißen Nadeln, die bei 96° schmelzen.

0,1134 g Subst. 0,0157 g SiO_2
0,0310 g Subst. 0,0175 g H_2O 0,0493 g CO_2
$C_{16}H_{28}O_{12}Si$ (M = 440)
Ber.: 6,38% Si 6,41% H_2 43,6% C
Gef.: 6,49% Si 6,30% H_2 43,41% C

Molekulargewichtsbestimmung.

(kryoskopische Methode in Benzol)
21,05 g Benzol; 0,3599 g Subst.; $\Delta t = 0{,}210°$
Ber.: M = 440
Gef.: M = 416

Silicyl-glykolsäure-menthylester.

Zur Darstellung des Glykolsäurementhylesters (D.R.P. 136 411) erhitzt man molare Mengen Menthol und Glykolsäure auf etwa 90° und leitet in das Gemisch einen Tag lang gasförmige Salzsäure ein. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum destilliert. Der Ester geht bei 135—155° / 10,5 mm über. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin zeigte er einen Schmelzpunkt von 88°.

[36]) Ber. dtsch. chem. Ges. *28*, 3254 (1895).

Diesen Ester setzt man mit Siliciumtetrachlorid um. Man arbeitet nach den gebräuchlichen Methoden, mit und ohne Lösungsmittel, mit und ohne Pyridin, und wendet theoretische oder überschüssige Mengen Siliciumtetrachlorid an. Es werden kristallinische Reaktionsprodukte erhalten, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen. Man kristallisiert aus trockenem Ligroin um. Beim Aufnehmen mit Ligroin bleibt jedesmal etwas Kieselsäure ungelöst, und schon nach zwei — höchstens dreimaligem Umkristallisieren erhält man das Ausgangsprodukt rein zurück. Nur einmal gelang es, nach einmaligem Umkristallisieren den Silicylester ziemlich rein zu gewinnen. Der Schmelzpunkt des kristallinen Stoffes lag bei 100—104°. Aber auch hier wurde der Ausgangsstoff nach nochmaligem Umkristallisieren zurückgewonnen.

0,1861 g Subst. 0,0131 g SiO_2
$C_{48}H_{84}O_{12}Si$ (M = 880)
Ber.: 3,19% Si
Gef.: 3,31% Si.

Silicyl- ϑ, ι, λ-trioxystearinsäure.

Zur Darstellung der Trioxystearinsäure[37]) erhitzt man 200 g Ricinolsäureäthylester mit 60 g KOH in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung und destilliert den entstandenen Alkohol möglichst ab. Unter Eiskühlung und guter Rührung wird im Laufe von etwa 5 Stunden eine Lösung von 200 g $KMnO_4$ in 4 Liter Wasser hinzugegeben. Nach 24 Stunden filtriert man den ausgefallenen Braunstein ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, trocknet die ausgefallenen Fettsäuren und extrahiert sie mit etwa 4 Liter kalten Äthers. Nach Eindampfen der ätherischen Lösung wird der Rückstand aus Äther und Alkohol umkristallisiert. Die weißen Kristallschuppen schmelzen bei 112—114°.

5 g dieser Säure werden in 6 g Pyridin und 50 g Benzol gelöst und mit 3 g Siliciumtetrachlorid versetzt. Dann erhitzt man etwa eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden. Nach Entfernung des überschüssigen Siliciumtetrachlorids, Pyridins und Pyridinhydrochlorids mit verdünnter Salzsäure wird die Benzollösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, das Unlösliche abfiltriert, die Benzollösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei jedoch kaum ein Rückstand erhalten wird. Also muß sich die gesuchte Siliciumverbindung in dem oben abfiltrierten Niederschlage

[37]) Mh. Chem. *9*, 476 (1888) und J. prakt. Chem. *39*, 341 (1889).

befinden. Man trocknet ihn und extrahiert mit Chloroform, wobei der größte Teil in Lösung geht. Nach dem Erkalten kristallisiert aus der Chloroformlösung ein kristallinisches, siliciumfreies Produkt, das sich durch den Schmelzpunkt von 114° als unveränderte Trioxystearinsäure identifizieren läßt. Bei zwei weiteren Versuchen wurde ebenfalls unveränderte Trioxystearinsäure zurückgewonnen.

Silicyl-mandelsäure-methylester.

10 g Mandelsäuremethylester werden vorsichtig mit 3,5 g Siliciumtetrachlorid versetzt. Den mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Reaktionskolben erhitzt man beim Nachlassen der äußerst lebhaften Reaktion noch etwa eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Überschüssiges Siliciumtetrachlorid wird an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Rückstand mit absolutem Äther aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Nach dieser Behandlung sind auch die letzten Spuren von Siliciumtetrachlorid entfernt. Der Silicyl-mandelsäure-methylester hinterbleibt als schwachgelbliches, zähflüssiges, leicht zersetzliches Öl. Trotz Aufbewahrens im Vakuumexsiccator bilden sich nach einigen Tagen in dem Öl Mandelsäuremethylesterkristalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 57° leicht identifizieren lassen.

0,2291 g Subst. 0,0212 g SiO_2
$C_{36}H_{36}O_{12}Si$ (M = 688)
Ber.: 4,07% Si
Gef.: 3,89% Si.

Molekulargewichtsbestimmung.
(nach Rast).

0,0322 g Subst.; 0,5315 g Campher; $\Delta t = 13°$
Gef.: M = 186
Ber.: M = 688.

Silicyl-mandelsäure-äthylester.

Man löst 12 g Mandelsäureäthylester in einer Mischung von 20 g absolutem Äther und 8 g Pyridin und gibt unter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 3,1 g Siliciumtetrachlorid in 20 g Äther hinzu. Dann erhitzt man etwa eine Stunde am Rückfluß zum Sieden. Um überschüssiges Pyridin und Siliciumtetrachlorid zu entfernen, schüttelt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter, eiskalter Salzsäure. Die wässrige Schicht wird abgetrennt, die ätherische filtriert, mit

Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel verjagt man an der Vakuumpumpe.

Der Silicyl-tetra-mandelsäure-äthylester hinterbleibt als farbloses, dickflüssiges Öl, das gegen Wasser beständig ist, leicht dagegen von verdünnten Laugen verseift wird. Beim Versuch, den gewonnenen Ester im Vakuum zu destillieren, geht bei 143° / 23 mm ungefähr $^2/_3$ des angewandten Mandelsäureesters über. (Außentemperatur 180°). Identifizierung als Mandelsäureäthylester durch den Schmelzpunkt von 34°.

0,4410 g Subst. 0,0374 g SiO_2
0,0304 g Subst. 0,0163 g H_2O 0,0712 g CO_2
$C_{40}H_{44}O_{12}Si$ (M= 744)
Gef.: 3,97% Si 6,00% H_2 63,89% C
Ber.: 3,76% Si 5,96% H_2 64,52% C

Molekulargewichtsbestimmung.
(kryoskopische Methode in Benzol)

19,415 g Benzol; 0,5252 g Subst.; $\Delta t = 0{,}563°$
Ber.: 744
Gef.: 245.

Silicyl-tropasäure-methylester.

Zur Darstellung des Tropasäuremethylesters[38]) neutralisiert man eine wässrige Tropasäurelösung mit Kalkwasser. Auf Zusatz von Silbernitratlösung fällt das Silbersalz der Tropasäure aus, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Dieses Silbersalz kocht man mit einem großen Überschuß an Methyljodid einige Stunden am Rückfluß. Ausgefallenes Silberjodid wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und die Lösung nach Abdestillieren des Äthers und überschüssigen Methyljodids im Vakuum fraktioniert. Der Tropasäuremethylester siedet bei 150—154° (13 mm). Das Destillat erstarrt beim Abkühlen. Der Schmelzpunkt des Tropasäureesters liegt bei 35°.

5 g dieses Esters löst man in 20 g Äther und 4 g Pyridin, gibt unter Eiskühlung 1,5 g Siliciumtetrachlorid hinzu und erhitzt etwa 1 Stunde zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Silicylmandelsäureäthylester mit verdünnter Salzsäure. Man erhält ein farbloses harzartiges Produkt.

---

[38]) Ber. dtsch. chem. Ges. *12*, 948 (1879).

0,3148 g Subst. 0,0323 g SiO_2
0,1565 g Subst. 0,0161 g SiO_2
$C_{40}H_{44}O_{12}$ Si (M = 744)
Ber.: 3,76% Si
Gef.: 4,83% Si.

Molekulargewichtsbestimmung.

(kryoskopische Methode in Benzol)

13,52 g Benzol; 0,1965 g Subst.; $\Delta t = 0{,}132^0$
20,27 g Benzol; 0,2590 g Subst.; $\Delta t = 0{,}11^0$
Ber.: M = 744
Gef.: M = 562 bzw. 592.

Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung kann die obige Verbindung nicht der Silicyl-tetra-tropasäure-methylester sein. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, kann man die Bildung einer Substanz folgender Struktur annehmen:

$HO—Si\,(OCH_2CH\,(C_6H_5)\,COOCH_3)_3$

Dieser Verbindung kommt ein Siliciumgehalt von 4,86% und ein Molekulargewicht von 582 zu, was mit den Versuchsergebnissen gut übereinstimmt.

$C_{30}H_{34}O_{10}Si$ (M = 582)
Ber.: 4,86% Si M = 582
Gef.: 4,83% Si M = 562 bzw. 592.

Silicyl-cholsäure-methylester.

Zur Darstellung des Cholsäuremethylesters [39]) löst man 40 g Cholsäure in 100 g Methanol, leitet unter Kühlung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, kocht kurz auf und gießt das Reaktionsprodukt in verdünnte Sodalösung. Der ausgefallene Ester wird aus Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei er seinen Kristallalkohol abgibt. Der Ester schmilzt bei 147°.

4 g Cholsäuremethylester setzt man in einer Mischung von 50 g Benzol und 5 g Pyridin unter Kühlung mit 1,8 g Siliciumtetrachlorid um. Man erhitzt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden, filtriert vom Pyridinhydrochlorid ab, dampft das Filtrat im Vakuum ein und trocknet den halb festen, halb harzartigen, gelblichen Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure. Dieses Reaktionsprodukt, es

[39]) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. *10*, 193 (1886).

enthält 3,77% Si, wird in heißem Alkohol gelöst. In der Kälte fällt es als zähe, klebrige Masse wieder aus, die man nach dem Trocknen zu einem weißen Pulver zerreiben kann.

0,0304 g Subst. 0,0031 g SiO_2
0,0258 g Subst. 0,0205 g H_2O 0,0591 g CO_2
$C_{100}H_{156}O_{20}Si_3$ (M = 1761)
Ber.: 4,78% Si 8,93% H_2 68,18% C
Gef.: 4,79% Si 8,89% H_2 62,50% C.

Zwei weitere Proben desselben Rohproduktes ergaben nach der „Kristallisation" aus Alkohol dasselbe zähe, nach dem Trocknen zerreibbare Produkt mit 4,73 bzw. 4,59% Si.

0,2026 g Subst. 0,0198 g SiO_2
0,1715 g Subst. 0,0173 g SiO_2
Gef.: 4,73 bzw. 4,59% Si.

Eine andere Probe wird mit absolutem Methanol extrahiert, wobei ein unlöslicher Rückstand mit ebenfalls theoretischem Siliciumgehalt erhalten wird.

0,2098 g Subst. 0,0207 g SiO_2 4,63% Si.

Diese Produkte sind sämtlich chlorfrei.

In einem zweiten Versuch werden 5 g Cholsäureester in einer Mischung von 50 g Benzol und 5 g Pyridin gelöst und mit 1,6 g $SiCl_4$ umgesetzt. Auch dieser Versuch ergibt Produkte mit befriedigendem Siliciumgehalt. (4,43% Si).

Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Wollfett.

1.) Man löst 30 g wasserfreies Wollfett in einer Mischung von 80 g absolutem Äther und 5 g Pyridin, gibt 2 g $SiCl_4$ hinzu und erhitzt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das ausgefallene Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und der Äther an der Pumpe abgesaugt. Das Pyridin entfernt man im Vakuum über Schwefelsäure. Man erhält so eine braune Masse von butterartiger Konsistenz mit 0,78% Si.

0,2531 g Subst. 0,0042 g SiO_2 0,78% Si.

2.) Beim Umsatz von 10 g Fett, in 40 g Äther und 5 g Pyridin, mit 2 g $SiCl_4$ resultiert ein Produkt mit 0,97% Si.

0,2073 g Subst. 0,0043 g SiO_2 0,97% Si.

3.) In einem weiteren Versuch bringt man 10 g Fett, in 40 g Äther und 7 g Pyridin gelöst, mit 3 g $SiCl_4$ zur Reaktion. Das erhaltene

Produkt hat dieselben physikalischen Eigenschaften wie die in den vorhergehenden Versuchen gewonnenen.

0,2185 g Subst. 0,0052 g SiO_2 1,11% Si.

4.) Es werden 10 g Fett in 70 g Äther und 13 g Pyridin gelöst und mit 6 g $SiCl_4$ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt enthält 1,51% Si

0,2259 g Subst. 0,0071 g SiO_2 1,51% Si.

5.) Man gibt zu 10 g Fett, in 70 g Äther und 22 g Pyridin gelöst, 10 g $SiCl_4$. Der Siliciumgehalt des Endproduktes beträgt 1,24%.

0,2122 g Subst. 0,0056 g SiO_2 1,24% Si.

Die Reaktionsprodukte sind in allen Fällen braune, butterweiche Substanzen.

Die Reaktionsdauer bei diesen und allen noch folgenden Versuchen mit Fetten, Wachsen und geblasenen Ölen ist etwa 2 Stunden, und die Aufarbeitung erfolgt in allen Fällen nach Versuch 1.).

Kupplung von $SiCl_4$ mit Carnaubawachs.

1.) 5 g Wachs, in 50 g Benzol und 5 g Pyridin, ergeben nach der Umsetzung mit 2 g $SiCl_4$ ein Produkt mit 3,4% Si.

0,0910 g Subst. 0,0066 g SiO_2 3,4% Si.

2.) Zu 5 g Wachs, in 50 g Benzol und 10 g Pyridin, gibt man 4 g Siliciumtetrachlorid. Das Reaktionsprodukt enthält 3,37% Si.

0,2089 g Subst. 0,0150 g SiO_2 3,37% Si.

3.) Bei der Reaktion von 5 g Wachs mit 7 g $SiCl_4$ in 50 g Benzol und 15 g Pyridin wird ein Produkt mit 2,8% Si gewonnen.

0,2668 g Subst. 0,0159 g SiO_2 2,8% Si.

Die aus Carnaubawachs durch Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid gewonnenen Verbindungen sind harte, spröde Massen.

Kupplung von Siliciumtetrachlorid mit geblasenem Olivenöl.

Die in den folgenden Versuchen benutzten geblasenen Öle erhält man in der Weise, daß man bei etwa 150° einen Tag lang mit der Wasserstrahlpumpe Luft hindurchsaugt.

1.) Zu 2 g Öl, in 50 g Benzol und 3 g Pyridin, gibt man 1 g $SiCl_4$ hinzu. Das gewonnene gelbbraune Öl enthält 3,15% Si.

0,1876 g Subst. 0,0126 g SiO_2 3,15% Si.

2.) Zu 2 g Öl, in 20 g Benzol und 5 g Pyridin gelöst, setzt man 2 g $SiCl_4$ hinzu. Das gallertartige Reaktionsprodukt hat einen Siliciumgehalt von 3,98%.

0,3033 g Subst. 0,0257 g SiO_2 3,98% Si.

Kupplung von Siliciumtetrachlorid mit geblasenem Sojaöl.

1.) 10 g Öl werden in 50 g Äther und 6 g Pyridin gelöst und mit 3 g $SiCl_4$ umgesetzt. Als Reaktionsprodukt wird eine braune Gallerte mit 3,98% Si erhalten.

0,2529 g Subst. 0,0214 g SiO_2 3,98% Si.

2.) 10 g Öl, in 50 g Benzol und 12 g Pyridin, bringt man mit 5 g $SiCl_4$ in Reaktion. Das braune, gallertartige Umsetzungsprodukt enthält 5,48% Si.

0,1593 g Subst. 0,0186 g SiO_2 5,48% Si.

Kupplung von Siliciumtetrachlorid mit geblasenem Leinöl.

1.) Bei Umsetzung von 10 g Öl, in 100 g Benzol und 10 g Pyridin, mit 4 g $SiCl_4$ erhält man ein braunes, zähes Harz mit 1,94% Si.

0,2324 g Subst. 0,0096 g SiO_2 1,94% Si.

2.) 5 g Öl, in 100 g Äther und 8 g Pyridin gelöst, ergeben mit 4 g $SiCl_4$ ein braunes Öl mit 1,35% Si.

0,1639 g Subst. 0,0047 g SiO_2 1,35% Si.

Kupplung von $SiCl_4$ mit geblasenem und mit Wasserdampf behandeltem Leinöl.

Das bei diesen Versuchen verwandte Öl gewinnt man in der Weise, daß durch geblasenes Leinöl bei 150—160° fünf Stunden lang überhitzter Wasserdampf geleitet wird. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand, ein gelbbraunes Öl, auf etwa 150° erhitzt, um ihn vollkommen zu entwässern.

1.) 5 g Öl löst man in 70 g Äther und 10 g Pyridin und gibt 4 g $SiCl_4$ hinzu. Nach der Aufarbeitung erhält man ein gelbbraunes Öl mit 1,14% Si.

0,2228 g Subst. 0,0054 g SiO_2 1,14% Si.

2.) 5 g Öl setzt man in einer Lösung von 50 g Benzol und 10 g

Pyridin mit 4 g $SiCl_4$ um. In diesem Falle erhält man ein braunes Harz mit 2,26% Si.

0,1545 g Subst. 0,0075 g SiO_2 2,26% Si.

3.) Bei Umsetzung von 5 g Öl mit 2 g $SiCl_4$ in 50 g Benzol und 5 g Pyridin gewinnt man ein braunes, dickflüssiges Öl mit 1,86% Si.

0,1918 g Subst. 0,0076 g SiO_2 1,86% Si.

Trichlorsilicyl-glykolsäure-n-butylester.

Man vermischt unter Kühlung 20 g Glykolsäure-n-butylester mit 27,5 g $SiCl_4$ und erhitzt dann zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung. Um aus dem Reaktionsgemisch überschüssiges Siliciumtetrachlorid zu entfernen, leitet man bei 100° und etwa 12 mm Druck einige Stunden einen mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom hindurch. Man erhält so 32 g einer klaren, leichtbeweglichen, nach Chlorwasserstoff riechenden Flüssigkeit.

0,3309 g Subst. 0,0642 g SiO_2
0,2632 g Subst. 21,96 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_6H_{11}O_3Cl_3Si$
Ber.: 10,56% Si 40,01% Cl_2
Gef.: 9,06% Si 29,6% Cl_2.

Bei der Fraktionierung im Vakuum werden aus 25 g Ausgangsprodukt 12 g eines Endproduktes vom Siedepunkt 96° / 8 mm erhalten.

0,2709 g Subst. 0,0588 g SiO_2
0,3749 g Subst. 41,92 ccm n/10 $AgNO_3$
Gef.: 10,12% Si 39,65% Cl_2.

Die Reaktionsprodukte dieser Verbindung mit absolutem Methanol und Äthanol können nur unter Zersetzung destilliert werden.

Höhere Ausbeuten lassen sich erzielen, wenn man das nach dem Vorhergehenden gewonnene Reaktionsprodukt mit 15 g $SiCl_4$ vier Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Auf diese Weise werden aus 20 g Glykolsäurebutylester nach der Fraktionierung 18,3 g Trichlorsilicylverbindung vom Siedepunkt 96,5—98° / 8 mm erhalten.

0,3452 g Subst. 0,0693 g SiO_2
0,2823 g Subst. 31,74 ccm n/10 $AgNO_3$
Gef.: 9,45% Si 39,9% Cl_2.

Trichlorsilicyl-milchsäure-äthylester.

Man bringt 23,6 g Ester mit 40,8 g $SiCl_4$ zur Reaktion. Nach Beendigung derselben destilliert man im Vakuum und gewinnt zwischen 70—80° / 12 mm 23 g einer leichtbeweglichen Flüssigkeit, die bei nochmaliger Destillation 14 g einer konstant bei 75—76° / 10 mm übergehenden Verbindung liefert, die man auf Grund ihrer Zusammensetzung als Trichlorsilicyl-milchsäure-äthylester ansprechen muß.

0,2164 g Subst. 0,0491 g SiO_2
0,2960 g Subst. 34,21 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_5H_9O_3Cl_3Si$ (M = 251,5)

Ber.: 11,38% Si 42,2% Cl_2
Gef.: 10,60% Si 41,0% Cl_2.

Bemerkenswert ist, daß beim Arbeiten unter Druck im Einschlußrohr die Ausbeute verringert wird. 23,6 g Ester ergeben nur 3 g Trichlorsilicylverbindung.

Trichlorsilicyl-ricinolsäure-äthylester.

32,6 g Ricinolsäureäthylester und 19,4 g $SiCl_4$ ergeben nach der bei der Darstellung von Trichlorsilicyl-glykolsäure-n-butylester angegebenen Arbeitsweise 46 g Rohprodukt, das bei der Fraktionierung ein Destillat ergibt, das zwischen 218—229° / 8 mm in einer Menge von 22 g übergeht.

Bei Verwendung von Druck werden die Ausbeuten wesentlich erhöht. So bilden sich aus dem primär gewonnenen Präparat nach nochmaligem sechsstündigen Erhitzen mit weiteren 15 g $SiCl_4$ im Einschlußrohr auf 150° 31 g einer Fraktion von 218—222° / 8 mm. Hieraus läßt sich durch nochmalige Destillation der Trichlorsilicyl-ricinolsäure-äthylester rein gewinnen. Er siedet bei 220—221° / 8 mm.

0,1667 g Subst. 0,0197 g SiO_2
0,2122 g Subst. 14,47 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_{20}H_{37}O_3Cl_3Si$

Ber.: 6,15% Si 23,14% Cl_2
Gef.: 5,53% Si 24,15% Cl_2.

Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Äthanols gewinnt man ein Stoffgemisch, das sich bei der Destillation in eine geringe Menge Tetraäthoxysilicans und in eine Reihe öliger Fraktionen wechselnden Siliciumgehaltes zerlegen läßt.

Silicyl-tri-glykolsäure-äthylester.

Zu 10 g Glykolsäureäthylester wird unter Eiskühlung eine Lösung von 5 g Siliciumchloroform in 20 g wasserfreiem Äther hinzugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch etwa 1—2 Stunden am Rückfluß. Nach Absaugen des Äthers und überschüssigen Siliciumchloroforms an der Wasserstrahlpumpe hinterbleibt eine weiße Kristallmasse. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Petroläther erhält man den gesuchten Silicyl-tri-glykolsäure-äthylester in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 83° schmelzen. Von heißem Wasser wird der gewonnene Silicylester nur schwer verseift, leicht dagegen von Alkalien.

0,2053 g Subst. 0,0365 g SiO_2
0,0385 g Subst. 0,0224 g H_2O 0,0600 g CO_2
$C_{12}H_{22}O_9Si$ (M = 338)
Ber.: 8,30% Si 6,56% H_2 42,60% C
Gef.: 8,33% Si 6,51% H_2 42,52% C.

Molekulargewichtsbestimmung.

(Das Molekulargewicht wurde hier wie in allen noch folgenden Fällen aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.)

25,47 g Benzol; 0,2245 g Subst.; $\Delta t = 0{,}123°$
Ber.: M = 338
Gef.: M = 364

Silicyl-tri-glykolsäure-n-butylester.

Den technischen Glykolsäure-n-butylester reinigt man zunächst durch Vakuumdestillation. Er siedet bei 79,5° / 11 mm.

Man löst 8 g Siliciumchloroform in 10 g Äther und läßt unter Eiskühlung 20 g Glykolsäure-n-butylester hinzutropfen. Die Reaktion wird durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Äther und überschüssiges Siliciumchloroform saugt man an der Pumpe ab. Das zurückbleibende, farblose Öl nimmt man noch zweimal mit absolutem Äther auf und saugt wieder ab. Auf diese Weise ist jedoch kein chlorfreies Produkt zu erhalten. Um nun sämtliches Halogen mit Glykolsäure-n-butylester in Reaktion zu bringen, gibt man 50 g Äther und 10 g Pyridin hinzu und kocht etwa eine Stunde am Rückfluß. Überschüssiges Pyridin wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt, dieses abfiltriert und mit abso-

lutem Äther ausgewaschen. Die ätherische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Dabei hinterbleibt der Silicyl-tri-glykolsäure-n-butylester als farbloses, halogenfreies Öl.

0,2375 g Subst. 0,0345 g SiO_2
0,0294 g Subst. 0,0210 g H_2O 0,0549 g CO_2
$C_{18}H_{34}O_9Si$ (M = 422)
Ber.: 6,65% Si 8,12% H_2 51,18% C
Gef.: 6,81% Si 7,99% H_2 50,94% C

Molekulargewichtsbestimmung.

20,88 g Benzol, 0,812 g Subst.; $\Delta t = 0{,}63^0$
Ber.: M = 423
Gef.: M = 315.

Silicyl-tri-ricinolsäure-äthylester.

a) 30 g Ricinolsäureäthylester werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 4,6 g Siliciumchloroform versetzt. Beim Nachlassen der zunächst äußerst lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt man ganz allmählich und erhitzt schließlich noch etwa 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion. Alle leicht siedenden Bestandteile saugt man mit der Wasserstrahlpumpe bei 100° ab, nimmt noch zweimal mit absolutem Äther auf und dampft wieder im Vakuum ein.

Der gewonnene Silicyl-tri-ricinolsäure-äthylester ist ein dunkelbraunes Öl, das sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst. Er ist außerordentlich beständig gegenüber verseifenden Agenzien. Verdünnte Laugen greifen ihn erst in der Wärme an.

0,3531 g Subst. 0,0203 g SiO_2
Ber.: 2,79% Si
Gef.: 2,69% Si.

Molekulargewichtsbestimmung.

18,49 g Benzol; 0,5632 g Subst.; $\Delta t = 0{,}295^0$
M = 526.

b) In einem zweiten Versuch gewinnt man den Silicyl-tri-ricinolsäure-äthylester bei Gegenwart von Pyridin. 30 g Ester, in 20 g Äther und 12 g Pyridin gelöst, setzt man mit 6 g Siliciumchloroform um. Dabei ist gute Kühlung mit Kältemischung notwendig. Die weitere Aufarbeitung nimmt man mit verdünnter Salzsäure vor.

Der Silicyl-tri-ricinolsäure-äthylester ist bei diesem Versuch ein schwachgelbliches Öl, das im übrigen aber dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften hat wie das im vorhergehenden Versuch ohne Anwendung von Pyridin erhaltene Produkt.

0,3341 g Subst. 0,0199 g SiO_2
0,0330 g Subst. 0,0332 g H_2O 0,0861 g CO_2
$C_{60}H_{112}O_9Si$ (M = 1004)

Ber.: 2,79% Si 11,24% H_2 71,71% C
Gef.: 2,79% Si 11,26% H_2 71,17% C.

Silicyl-tri-salicylsäure-methylester.

Man verdünnt 4 g Siliciumchloroform mit 50 g trockenem Chloroform und versetzt unter Kühlung allmählich mit 10 g frisch destilliertem Gaultheriaöl. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen, saugt den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert aus absolutem Toluol um. Beim Lösen des Niederschlages in Toluol bleibt etwas Kieselsäure ungelöst zurück. Die so gewonnenen kieselsäurefreien Kristalle lassen sich durch den Schmelzpunkt von 156° und durch das Molekulargewicht als Salicylsäure identifizieren.

Orthosilicoameisensäure-m-kresolester.

Unter Kühlung mit Kältemischung werden 20 g m-Kresol im Laufe einer Stunde mit 8 g Siliciumchloroform umgesetzt. Beim Nachlassen der Reaktion erhitzt man ganz allmählich im Ölbad auf 120—130°. Nach weiteren 2 Stunden ist die Umsetzung beendet. Auf dem siedenden Wasserbade entfernt man mit der Wasserstrahlpumpe die leichtflüchtigen Bestandteile. Anschließend fraktioniert man im Hochvakuum bei 1,7 mm. Nach einem Vorlauf bei 68—70° geht fast alles bei 190—194° über. Nochmalige Destillation ergibt für den Ester einen scharfen Siedepunkt von 200°/2,4 mm.

Der gewonnene Orthosilico-ameisensäure-m-kresol-ester ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl, das von siedendem Wasser allmählich und von verdünnten Alkalien schnell zersetzt wird.

0,2342 g Subst. 0,0395 g SiO_2
0,0324 g Subst. 0,0186 g H_2O 0,0858 g CO_2
$C_{21}H_{22}O_3Si$ (M = 350)

Ber.: 8,02% Si 6,34% H_2 72,0 % C
Gef.: 7,92% Si 6,42% H_2 72,24% C

Orthosilicoameisensäure-cyclohexanolester.

Zu 20 g Cyclohexanol tropft man unter guter Kühlung 8 g Siliciumchloroform hinzu. Nach etwa 1 Stunde wird im Ölbad auf 120° erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Reaktion belassen. Das gelblich gefärbte Umsetzungsprodukt wird in trockener Wasserstoffatmosphäre im Vakuum bei 10,5 mm destilliert. Nach Abtrennung des Vorlaufes, der in der Hauptsache aus Cyclohexanol besteht, wird die Fraktion zwischen 195—204° aufgefangen. (Siliciumgehalt 8,42%). Bei nochmaliger Fraktionierung geht der Ester bei 192—194°/9,5 mm über.

Der so gewonnene Orthosilico-ameisensäure-cyclohexanolester stellt ein farbloses, dickflüssiges Öl dar, das selbst von warmen Alkalien nur langsam verseift wird. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2114 g Subst. 0,0388 g SiO_2
0,0572 g Subst. 0,0522 g H_2O 0,1385 g CO_2
$C_{18}H_{34}O_3Si$ (M = 326)

Ber.:	8,61% Si	10,51% H_2	66,26% C
Gef.:	8,61% Si	10,22% H_2	66,06% C

Orthosilicoameisensäure-thymolester.

15 g Thymol werden unter Eiskühlung mit 4,2 g $SiHCl_3$ in Reaktion gebracht. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei den übrigen Orthosilicoameisensäureestern. Nach dreimaligem Destillieren erhält man den gesuchten Ester rein.

Der Orthosilicoameisensäure-thymolester ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das bei 215°/2 mm siedet und nur langsam von verdünnten Alkalien verseift wird.

0,2773 g Subst. 0,0354 g SiO_2
0,0390 g Subst. 0,0293 g H_2O 0,1079 g CO_2
$C_{30}H_{40}O_3Si$ (M= 476)

Ber.:	5,90% Si	8,47% H_2	75,63% C
Gef.:	5,99% Si	8,41% H_2	75,48% C

Orthosilicoameisensäure-carvacrolester.

Zu 20 g frisch destilliertem Carvacrol gibt man unter Eiskühlung allmählich 6 g Siliciumchloroform hinzu. Beim Nachlassen der Reaktion wird im Ölbad eine Stunde lang auf 130° erhitzt. Man saugt wie

bei den anderen Versuchen die leichtflüchtigen Bestandteile, vor allem den Chlorwasserstoff, ab und fraktioniert den Rückstand im Hochvakuum.

Nach zweimaliger Destillation geht der Orthosilicoameisensäure-carvacrolester bei 233—235° / 2,8 mm über. Er ist ein farbloses, dickflüssiges, fast geruchloses Öl. Gegen siedendes Wasser ist er beständig; Alkalien spalten ihn jedoch leicht.

0,2156 g Subst. 0,0270 g SiO_2
0,0357 g Subst. 0,0263 g H_2O 0,0988 g CO_2
$C_{30}H_{40}O_3Si$ (M = 476)
Ber.: 5,90% Si 8,47% H_2 75,63% C
Gef.: 5,88% Si 8,25% H_2 75,51% C

Orthosilicoameisensäure-α-terpineolester.

Eine Lösung von 20 g α-Terpineol in 80 g Benzol und 15 g Pyridin wird unter Eiskühlung allmählich mit 5,8 g Siliciumchloroform versetzt. Zur Beendigung der Reaktion wird etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt. Um überschüssiges Pyridin zu entfernen, leitet man in die Benzollösung trockenen Chlorwasserstoff, bis alles Pyridin als Hydrochlorid gefällt ist. Man filtriert und dampft das Benzol ab. Der Rückstand, ein gelbbraunes Öl, wird dreimal bei 1,3 mm fraktioniert.

Der so gewonnene Orthosilico-ameisensäure-α-terpineolester ist ein schwachgelblich gefärbtes Öl, siedet bei 225—227° / 1,3 mm und ist selbst gegen verdünnte Alkalien ziemlich beständig.

0,2130 g Subst. 0,0260 g SiO_2
0,0313 g Subst. 0,0305 g H_2O 0,0845 g CO_2
$C_{30}H_{52}O_3Si$ (M = 488)
Ber.: 5,75% Si 10,74% H_2 73,77% C
Gef.: 5,73% Si 10,94% H_2 73,65% C

Orthosilicoameisensäure-phenolester.

10 g frisch destilliertes Phenol, in 50 g Benzol und 10 g Pyridin gelöst, bringt man in Kältemischung mit 4,5 g Siliciumchloroform in Reaktion. Anschließend erhitzt man die Lösung eine Stunde zum Sieden, filtriert das ausgefallene Pyridinhydrochlorid ab und verjagt das Lösungsmittel an der Vakuumpumpe. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 3,2 mm destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf

von etwas Pyridin und unverändertem Phenol fängt man die Fraktion zwischen 210—230° / 3,2 mm auf, die bei nochmaligem Destillieren zum größten Teil bei 234—236° / 3,5 mm übergeht und nach einiger Zeit erstarrt.

0,2479 g Subst. 0,0389 g SiO_2

$C_{18}H_{16}O_3Si$ (M = 308)

Ber.: 9,11% Si

Gef.: 7,36% Si

Es dürfte hier wohl durch Zersetzung Siliciumtetraphenolat[40]) entstanden sein, das bei 280° / 14 mm siedet, ebenfalls erstarrt, und dessen Siliciumgehalt von 7,01% mit obigem Wert gut übereinstimmt.

Orthosilicoameisensäure-guajakolester.

Dieser Ester wurde mehrmals nach den gebräuchlichen Methoden hergestellt. Aber selbst bei einem Vakuum von 3,5 mm gelingt es nicht, den Ester ohne Zersetzung zu destillieren.

Höchstwahrscheinlich bildet sich hierbei der Orthokieselsäureguajakolester. Dieser Ester siedet bei 317—323° / 12 mm[41]) und hat einen Siliciumgehalt von 5,44%, während bei dem Versuch, den Orthosilicoameisensäure-guajakolester zu destillieren, beispielsweise zwischen 250—260° / 3,5 mm ein Destillat mit 5,9% Si aufgefangen wurde.

Orthosilicoameisensäure-benzylester.

Da sich bei mehreren Versuchen — mit und ohne Pyridin, mit und ohne Lösungsmittel — Kieselsäure abschied, wurde der vorhandene Benzylalkohol, um ihn vollkommen zu entwässern, einige Stunden über Kalk zum Sieden erhitzt und dann destilliert. Der so behandelte Benzylalkohol gibt beim Umsatz mit Siliciumchloroform keine Kieselsäureabscheidung. Man setzt ihn in wenig Toluol ohne Pyridin mit Siliciumchloroform um. Eine Reinigung durch Destillation ist nicht möglich, da hierbei Zersetzung eintritt.

Orthosilicoameisensäure-allylester.

Um den käuflichen Allylalkohol vollkommen wasserfrei zu machen, kocht man ihn 6 Stunden mit Bariumoxyd und destilliert ab.

Zu 10 g des so gewonnenen wasserfreien Allylalkohols läßt man unter Kühlung mit Kältemischung allmählich 7,5 g Siliciumchloro-

[40]) J. prakt. Chem. (2) *117*, 305—310 (1927).
[41]) J. prakt. Chem. (2) *117*, 305—310 (1927).

form zutropfen und erhitzt etwa eine Stunde lang im Ölbad auf 120°. Nach zweimaligem Fraktionieren im Vakuum erhält man aus dem Rohprodukt eine bei 109—111°/16 mm siedende Fraktion.

0,1447 g Subst. 0,0352 g SiO_2

Ber.: 14,01% Si

Gef. 11,41% Si

Das Tetraallylorthosilicat hat einen Siliciumgehalt von 10,96% und siedet nach den Literaturangaben [42]) bei 115—116°/13 mm. Auf Grund des Siliciumgehaltes und des Siedepunktes obigen Reaktionsproduktes darf man annehmen, daß sich aus dem Orthosilicoameisensäureallylester das Siliciumtetraallylat gebildet hat.

Orthosilicoameisensäure-menthylester.

25 g Menthol versetzt man unter guter Kühlung allmählich mit 6,5 g Siliciumchloroform und erhitzt etwa eine Stunde im Ölbad auf 120°. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsprodukt. Zur Reinigung wird im Vakuum in Wasserstoffatmosphäre destilliert. Nach einem Vorlauf bei 70—80°/9 m fängt man die Fraktion zwischen 220—233°/9 mm auf. Diese Fraktion wird noch zweimal destilliert und siedet schließlich bei 225—228°/8,8 mm. Das Destillat erstarrt bereits im Kühlrohr. Der Schmelzpunkt der weißen Kristallnadeln liegt bei etwa 62°.

Der Orthosilicoameisensäure-menthylester ist gegen Wasser beständig; Alkalien verseifen ihn dagegen leicht.

0,2276 g Subst. 0,0275 g SiO_2

0,0312 g Subst. 0,0325 g H_2O 0,0830 g CO_2

$C_{30}H_{58}O_3Si$ (M = 494)

Ber.: 5,73% Si 11,82% H_2 72,81% C

Gef.: 5,68% Si 11,66% H_2 72,58% C

Molekulargewichtsbestimmung.

20,37 g Benzol; 0,3339 g Subst.; $\Delta t = 0{,}202°$

Ber.: M = 494

Gef.: M = 414

Orthosilicoameisensäure-cetylester.

Zur Darstellung dieses Esters wendet man wiederum die verschiedensten Arbeitsmethoden an. Es wird mit und ohne Lösungsmittel,

[42]) Ber. dtsch. chem. Ges. *57*, 795—799 (1924).

bei Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin gearbeitet und bei den Versuchen mit Pyridin dieses mit gasförmiger oder wässriger Salzsäure entfernt. In allen Fällen erhält man feste Produkte mit zunächst befriedigendem Siliciumgehalt. (z. B. 3,4% Si statt 3,73% Si.). Jedoch nimmt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Methyl- oder Äthylalkohol der Siliciumgehalt ab, und das Ausgangsprodukt wird siliciumfrei zurückgewonnen.

Orthosilicoameisensäure-isoborneolester.

Man löst 12 g Isoborneol in 50 g Benzol, gibt 8 g Pyridin hinzu und läßt unter Eiskühlung 3 g Siliciumchloroform in 20 g Benzol zutropfen. Zur Beendigung der Reaktion wird etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt. Um überschüssiges Pyridin zu entfernen, sättigt man die Benzollösung mit trockenem Chlorwasserstoff, filtriert und dampft das Benzol ab. Die zurückbleibende Kristallmasse wird mit absolutem Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Methanol in der Siedehitze gefällt. Nach zweimaligem Umfällen liegt der Schmelzpunkt des Orthosilicoameisensäure-isoborneolesters konstant bei 237°.

Der Ester ist schwer in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther löslich. Er ist geschmack- und fast vollkommen geruchlos und kristallisiert in kleinen weißen Nadeln.

0,1938 g Subst. 0,0241 g SiO_2
0,0327 g Subst. 0,0308 g H_2O 0,0882 g CO_2
$C_{30}H_{52}O_3Si$ (M = 488)
Ber.: 5,75% Si 10,74% H_2 73,77% C
Gef.: 5,83% Si 10,54% H_2 73,58% C

Orthosilicoameisensäure-chininester.

Zu 5 g Chinin, in 60 g Benzol gelöst, gibt man unter Eiskühlung 0,7 g Siliciumchloroform. Man kocht einen Tag lang am Rückfluß und filtriert die ausgeschiedenen, gelblichen Kristalle (etwa 1 g) ab.

0,1529 g Subst. 0,0081 g SiO_2
$C_{60}H_{73}O_6N_6Cl_3Si$ (M = 1107)
Ber.: 2,53% Si
Gef.: 2,49% Si

Einen zweiten Versuch setzt man mit denselben Mengen wie oben unter Zusatz von 2 g Pyridin an. Die ausgeschiedenen Kristalle enthalten 2,44% Si.

0,2098 g Subst. 0,0109 g SiO_2
Gef.: 2,44% Si.

Ein weiterer Versuch wurde mit Chinindihydrochlorid in Chloroformlösung angesetzt. Verschiedene daraus isolierte Produkte hatten jedoch einen völlig undiskutierbaren Siliciumgehalt.

Orthosilicoameisensäure-cholesterinester.

Man löst 4 g Cholesterin in 30 g Benzol und 2 g Pyridin, gibt unter Kühlung 0,8 g Siliciumchloroform hinzu und erhitzt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden. Nach Abfiltrieren des Niederschlages wird das Lösungsmittel an der Pumpe abgesaugt und der gelbliche, feste Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssigen Pyridins getrocknet.

0,1122 g Subst. 0,0056 g SiO_2
$C_{81}H_{136}O_3Si$ (M = 1184)
Ber.: 2,38% Si
Gef.: 2,34% Si

Das Reaktionsprodukt wird mit absolutem Methanol extrahiert, wobei fast alles in Lösung geht. Beim Erkalten der methylalkoholischen Lösung scheiden sich schuppenförmige, kieselsäurefreie Kristalle ab, die sich durch den Schmelzpunkt von 148° als Cholesterin identifizieren lassen.

Mehrere andere Versuche mit anderen Aufarbeitungsmethoden ergeben denselben Befund: Cholesterin neben einem stark kieselsäurehaltigen Rückstand.

Isolierung von Hexachlordisiloxan aus den Rückständen der Siliciumtetrachloriddestillation.

Das im hiesigen Institut benutzte Siliciumtetrachlorid wurde durch Fraktionierung des technischen Produktes rein erhalten. Dadurch waren im Laufe der Zeit größere Mengen oberhalb 67° siedender Rückstände mit einem Chlorgehalt von 70,8% angefallen. Nach wiederholter Fraktionierung von 550 g dieser Rückstände lassen sich folgende Destillate gewinnen.

g	*Kp*
140	58— 60°
20	60— 70°
15	70—115°
26	115—133°
31	133—134°
158	134—136°
38	137—147°

Auf die Zerlegung der höher siedenden Rückstände wird verzichtet. Es interessiert vor allem die in größerer Menge angefallene Fraktion von 134—136°.

Den Chlorgehalt dieser Verbindung bestimmt man nach drei Methoden:

1.) Die bei der Hydrolyse des unbekannten Siliciumchlorids mit Wasser gebildete Salzsäure wird mit NaOH titriert.

Substanz, mg	*ccm n/10 NaOH*	*% Cl_2*
80,1	16,02	70,8
95,5	19,26	71,1
71,3	14,32	70,9
75,5	15,20	71,1
	Mittel	70,95% Cl_2

2.) Die nach der Hydrolyse erhaltene wässrige Lösung wird mit n/10 Silbernitratlösung titriert.

0,1268 g Subst. 25,39 ccm n/10 $AgNO_3$ 70,98% Cl_2.

3.) Die im Lehrbuch von Orthner und Reichel[43]) angegebene Halbmikromethode liefert einen etwas höheren Wert.

Substanz, mg	*ccm n/10 $AgNO_3$*	*% Cl_2*
54,8	11,45	74,08
59,4	12,41	74,06
74,8	15,54	73,65
	Mittel	73,93% Cl_2

Der Siliciumgehalt wird durch Hydrolyse einer abgewogenen Menge Substanz mit verdünntem Ammoniak, Eindampfen der ge-

[43]) Orthner-Reichel: Organisch-chemisches Praktikum. 1. Aufl. (Berlin 1929).

bildeten Kieselsäurelösung und Glühen des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

0,1987 g Subst.	0,0840 g SiO_2	19,74% Si
0,2035 g Subst.	0,0850 g SiO_2	19,51% Si
	Mittel	19,62% Si

Die Unterschiede der nach diesen drei verschiedenen Methoden ermittelten Chlorgehalte können durch Adsorption oder durch Einschluß von Salzsäure durch die gebildete Kieselsäure bedingt sein.

Aus diesen Analysenwerten ergibt sich, daß die Fraktion 134—136° kein Hexachlorsilicium ist, was man zunächst vermuten kann. Weiterhin spricht die Tatsache dagegen, daß sich obige Fraktion ohne Wasserstoffentwicklung in Kalilauge löst, während alle Verbindungen, die eine direkte Si—Si-Bindung enthalten, Wasserstoff entwickeln.

Daß es sich auch nicht um ein konstant siedendes Gemisch handeln kann, ist daran zu erkennen, daß zwei im Vakuum gewonnene Unterfraktionen dieselben Analysenwerte ergeben.

47°/18 mm:	134,4 mg	26,90 ccm NaOH	70,9% Cl_2
38°/14 mm:	106,8 mg	21,31 ccm NaOH	70,8% Cl_2

Es liegt nun sehr stark die Vermutung nahe, daß es sich um das Hexachlordisiloxan Si_2OCl_6 mit dem Siedepunkt 135—136° handelt. Seiner Formel entspricht 74,7% Cl_2 und 19,65% Si. Der Chlorgehalt wird nicht ganz erreicht, während der Siliciumgehalt mit den gefundenen Werten übereinstimmt.

Um ganz sicher zu gehen, stellt man aus dem Siliciumoxychlorid und absolutem Methanol den Methylester her. Er siedet bei 71°/4 mm.

0,1215 g Subst.	0,0937 g SiO_2	20,60% Si
0,0660 g Subst.	0,0289 g SiO_2	20,48% Si
	Mittel	20,54% Si

0,0652 g Subst. 0,0390 g H_2O 0,0670 g CO_2

$C_6H_{18}O_7Si_2$ (M = 258)

Ber.	20,57% Si	6,98% H_2 27,91% C
Gef.	20,54% Si	6,65% H_2 28,01% C

Molekulargewichtsbestimmung.

17,9 g Benzol; 0,3085 g Subst.; $\Delta t = 0{,}339°$

Ber. M = 258

Gef. M = 254.

Vorstehende Arbeit wurde im Institut für Pharmazie und Chemische Technologie der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W. auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann, für sein stets gezeigtes Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 13. Januar 1909 wurde ich, Alfons Buschmeier, als Sohn des Bauern Anton Buschmeier und seiner Ehefrau Helene geb. Ewers zu Eggeringhausen (Krs. Paderborn) geboren.

Von 1915 bis 1920 besuchte ich die Volksschule in Dörnhagen, Krs. Paderborn, trat Ostern 1920 in die Sexta des Gymnasiums Theodorianum zu Paderborn ein und bestand dort 1929 die Reifeprüfung.

Mein Studium begann ich in Göttingen. Ich bestand in Münster im Jahre 1933 das erste, im Jahre 1934 das zweite Verbandsexamen. Im gleichen Jahre begann ich im Institut für Pharmazie und Chemische Technologie zu Münster i. W. bei Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann die vorliegende Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Windaus, Pohl, Herglotz, Schenck, Ley, Langenbeck, Kratzer, Kaufmann.